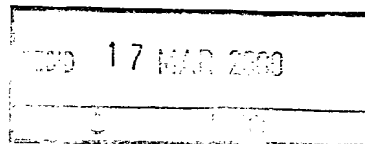


9/869379
PCF/JP99/07312

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

31.01.00



JP 99/7312

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 8月17日

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第230628号

出 願 人
Applicant(s):

東洋紡績株式会社

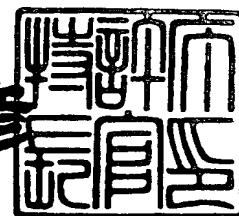
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 3月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Pat nt Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3011675

【書類名】 特許願

【整理番号】 CN99-0526

【提出日】 平成11年 8月17日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01B 25/18

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社
総合研究所内

【氏名】 堀田 清史

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社
総合研究所内

【氏名】 久保田 冬彦

【特許出願人】

【識別番号】 000003160

【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

【代表者】 津村 準二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000619

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】高純度ポリリン酸

【特許請求の範囲】

【請求項 1】鉄(Fe)含有量20ppm以下、ナトリウム(Na)含有量100ppm以下、シリカ(SiO_2)含有量50ppm以下、ヒ素(As)含有量1ppm以下であることを特徴とする高純度ポリリン酸。

【請求項 2】鉄(Fe)含有量10ppm以下、ナトリウム(Na)含有量5ppm以下、シリカ(SiO_2)含有量5ppm以下、ヒ素(As)含有量1ppm以下である請求項 1 記載の高純度ポリリン酸。

【請求項 3】鉄(Fe)含有量20ppm以下、クロム(Cr)含有量5ppm以下、ニッケル(Ni)含有量5ppm以下、モリブデン(Mo)含有量5ppm以下、ナトリウム(Na)含有量100ppm以下、シリカ(SiO_2)含有量50ppm以下、ヒ素(As)含有量1ppm以下である請求項 1 記載の高純度ポリリン酸。

【請求項 4】鉄(Fe)含有量10ppm以下、クロム(Cr)含有量2ppm以下、ニッケル(Ni)含有量2ppm以下、モリブデン(Mo)含有量2ppm以下、ナトリウム(Na)含有量5ppm以下、シリカ(SiO_2)含有量5ppm以下、ヒ素(As)含有量1ppm以下で請求項 1 記載の高純度ポリリン酸。

【請求項 5】 P_2O_5 濃度が80～90%である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の高純度ポリリン酸。

【請求項 6】ポリリン酸にハロゲン化水素を接触させて得られる請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の高純度ポリリン酸。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有害な重金属、特にヒ素含有量が低いポリリン酸に関するものである。このような高純度ポリリン酸は、これまで得られておらず、食品、半導体、医薬分野等への使用拡大が期待される。

【 0 0 0 2】

【従来の技術】

従来より、リン酸の製造方法は、湿式法と乾式法に大別され、各々の方法で製造されている。湿式法としてはリン鉱石を硫酸で溶解、石膏成分をろ去し、まず希薄な濃度の粗リン酸が得られ、この粗リン酸には、リン鉱石由来のヒ素、重金属、有機化合物等が多量に含まれており、溶媒抽出、活性炭処理、再結晶などの精製が実施される。ついで精製リン酸を所望の濃度まで濃縮し、製品のリン酸が得られる。一方、乾式法は黄リンを燃焼させ、無水リン酸とし、これを水和することでリン酸を得る方法である。従って湿式法は製造コスト的には有利であるが、リン酸品質面では乾式法が優れている言われている。

【 0 0 0 3 】

またポリリン酸は、無水リン酸を水和し直接得る方法、リン酸に無水リン酸を添加混合する方法、湿式リン酸を強熱下高濃縮する方法のいずれかで製造されている。前2者の乾式法から得られるポリリン酸は、重金属含有量は一般的に低いが、無水リン酸由来のヒ素を5～100ppm程度含んでおり、後者ではヒ素含有量は1ppm以下と低いものの湿式リン酸由来の重金属、シリカ、ナトリウムの含有量が高いという欠点がある。

【 0 0 0 4 】

これまでヒ素、重金属、シリカ、ナトリウムなどの不純物含有量の低いポリリン酸が製造できなかった理由としては、リン酸からの脱ヒ素に技術的課題があったためである。リン酸からのヒ素除去は、硫化ナトリウム、水酸化ナトリウム、硫化水素などをリン酸に添加し、ヒ素を硫化ヒ素として沈殿させ、ろ去する方法が最も一般的である。しかしながらこの方法では、リン酸の濃度が高くなるに従い、液粘度が高くなり、硫化ヒ素のろ過が不能になるために、ポリリン酸には適用できない。またヒ素沈殿剤として硫化ナトリウム、水酸化ナトリウムを使用した場合には、不純物としてリン酸にナトリウムが残存し、不純物の要因となる。

【 0 0 0 5 】

さらに、従来の方法でヒ素を除去した乾式リン酸を、強熱下高濃縮すれば、不純物含有量の低いポリリン酸が得られると考えられるが、このような製造法は実際には実施されていない。これは黄リン燃焼水和設備と高濃縮設備の両方を有することは設備コスト、運転コストがかかりすぎ、極めて不経済であるためと推察

されるためである。

以上のように、これまでヒ素含有量が低く、かつ重金属、シリカ、ナトリウム含有量が低いという特徴を兼ね備えたポリリン酸は得られていなかった。従って、これまでのポリリン酸の用途は高純度を要求されない分野に限定されていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、極めて簡易な方法で、従来にはなかったヒ素含有量が低く、かつ重金属、シリカ、ナトリウム等の含有量も低い高純度ポリリン酸を得ることを課題とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

そこで本発明者らは、前記課題を解決するため、鋭意、研究、検討した結果、ポリリン酸とハロゲン化水素を接触させるという極めて簡易な方法で、ヒ素の揮発除去が可能となる事実を見出し、遂に本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、①鉄(Fe)含有量20ppm以下、ナトリウム(Na)含有量100ppm以下、シリカ(SiO_2)含有量50ppm以下、ヒ素(As)含有量1ppm以下であることを特徴とする高純度ポリリン酸、②鉄(Fe)含有量20ppm以下、クロム(Cr)含有量5ppm以下、ニッケル(Ni)含有量5ppm以下、モリブデン(Mo)含有量5ppm以下、ナトリウム(Na)含有量100ppm以下、シリカ(SiO_2)含有量50ppm以下、ヒ素(As)含有量1ppm以下である前記①記載の高純度ポリリン酸、③ P_2O_5 濃度が80~90%である前記①記載の高純度ポリリン酸、④ポリリン酸にハロゲン化水素を接触させて得られる前記①記載の高純度ポリリン酸である。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明のポリリン酸を製造する方法をさらに詳細に説明する。

本発明のポリリン酸を得るためには、まず従来の乾式法ポリリン酸の製造法と同じく、無水リン酸を水和させる方法、あるいはリン酸に無水リン酸を添加する方法により、重金属、ナトリウム、シリカ含有量は低いが、ヒ素濃度の高いポリリン酸を調製する。ついで、調製したポリリン酸をハロゲン化水素と接触させ、

ヒ素を揮発除去する。この際、ポリリン酸と接触させるハロゲン化水素は、塩化水素、臭化水素などいずれでもよいが、最も入手しやすく、また安価である塩化水素が好ましい。

【0009】

ハロゲン化水素によりヒ素は、ハロゲン化ヒ素、あるいは水素化ヒ素のような揮発性の高いヒ素化合物に変化し、ポリリン酸から除去されると推定されるが、その詳細な作用は現在のところ不明である。

またハロゲン化水素ガスとポリリン酸とを接触させる方法としては、通常の気液混合装置のいずれでも用いることができ、またバッチ式、連続式のいずれでもよい。最も簡単な方法は、バッチ反応缶に投入したポリリン酸を攪拌しながら、ハロゲン化水素ガスを吹き込む方法である。この際、脱ヒ素を促進するため加温する。加温の温度は、リン酸濃度と反応器の材質にもよるが、およそ50℃～200℃の範囲で任意に設定できる。工業的に反応器などに使用されるステンレス材のリン酸への腐食性を考えると150℃以下が望ましく、ヒ素化合物の揮発を促進するためには100℃以上が好ましい。

【0010】

なおヒ素化合物は、ハロゲン化水素とともに系外に排出されるが、これらは、水に吸収させた後中和処理を行う、あるいは水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ水溶液中に吸収させる等の方法により処理するのが好ましい。

【0011】

以上かかる構成よりなる本発明は、ろ過工程が不要であり、ポリリン酸に容易に適用可能である。ハロゲン化水素による脱ヒ素方法を適用することで、これまでになく高い純度のポリリン酸、すなわち、鉄(Fe)含有量20ppm以下、ナトリウム(Na)含有量100ppm以下、シリカ(SiO₂)含有量50ppm以下、ヒ素(As)含有量1ppm以下であるポリリン酸の製造が可能になり、さらには、クロム(Cr)含有量5ppm以下、ニッケル(Ni)含有量5ppm以下、モリブデン(Mo)含有量5ppm以下である高純度ポリリン酸を得ることが可能となった。

【0012】

また、金属含有量は少ないがヒ素含有量の高い乾式法ポリリン酸に、ハロゲン

化水素による脱ヒ素方法を適用すると、さらに高純度のポリリン酸、すなわち、鉄(Fe)含有量10ppm以下、ナトリウム(Na)含有量5ppm以下、シリカ(SiO_2)含有量5ppm以下、ヒ素(As)含有量1ppm以下、さらに、クロム(Cr)含有量2ppm以下、ニッケル(Ni)含有量2ppm以下、モリブデン(Mo)含有量2ppm以下であるポリリン酸を得ることができる。

【0013】

なお本発明において、ポリリン酸中の各元素含有量は以下の測定方法で定量したものである。

ヒ素は、JIS-K0102(1993)に準じて測定した。この際、ポリリン酸サンプルには有機物は含まれていないと考えられるため、JIS記載中の硫酸／硝酸による有機物分解操作は省略した。鉄、クロム、ニッケル、モリブデン、シリカは高周波プラズマ発光(ICP)分析法により、定量を行った。ICPの試料溶液は、ポリリン酸に塩酸を加え、1.2M塩酸溶液とすることで調製した。また、検量線は試料溶液と同濃度のリン酸溶液となるよう調製した。ナトリウムは、原子吸光法により定量した。原子吸光の試料溶液は、ICPの場合と同様である。ポリリン酸の P_2O_5 濃度は1M水酸化ナトリウム水溶液による滴定により求めた。

【0014】

【実施例】

以下に実施例を用いて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1

ヒ素含有量58ppmの市販ポリリン酸(P_2O_5 濃度84.9%) 500mlを、130℃で加熱攪拌しながら、ガラスボールフィルター付きガラス管を挿入し、塩化水素ガスを20ml/分の通気速度で約2時間吹き込み、高純度ポリリン酸を得た。なお排出される塩化水素ガスは、水酸化ナトリウム水溶液でトラップした。得られた高純度ポリリン酸の分析結果を表1に示す。

【0015】

実施例 2

ヒ素含有量8ppmの市販ポリリン酸(P_2O_5 濃度84.2%) 500mlを、11(1リッ

トル) 三つ口ガラスフラスコに投入し、150℃で加熱攪拌しながら、ガラスボールフィルター付きガラス管を挿入し、塩化水素ガスを50ml/分の通気速度で約2時間吹き込み、高純度ポリリン酸を得た。排出される塩化水素ガスは、水酸化ナトリウム水溶液でトラップした。得られた高純度ポリリン酸の分析結果を表1に示す。

【0016】

実施例3

ヒ素含有量25ppmの無水リン酸200gを、ヒ素含有量0.1ppmのリン酸(P_2O_5 濃度61.5%) 422gに添加した。均一液体となるまで120℃で加熱攪拌し、ヒ素含有量8ppmのポリリン酸(P_2O_5 濃度84.0%)を調製した。ついで150℃で加熱攪拌しながら、ガラスボールフィルター付きガラス管を挿入し、塩化水素ガスを20ml/分の通気速度で約3時間吹き込み、高純度ポリリン酸を得た。排出される塩化水素ガスは、水酸化ナトリウム水溶液でトラップした。得られた高純度ポリリン酸の分析結果を表1に示す。

【0017】

実施例4

ヒ素含有量25ppmの無水リン酸170gを、ヒ素含有量5ppmのポリリン酸(P_2O_5 濃度76.0%) 330gに添加した。均一液体となるまで120℃で加熱攪拌し、ヒ素含有量11ppmのポリリン酸(P_2O_5 濃度84.2%)を調製した。ついで150℃で加熱攪拌しながら、ガラスボールフィルター付きガラス管を挿入し、塩化水素ガスを20ml/分の通気速度で約3時間吹き込み、高純度ポリリン酸を得た。排出される塩化水素ガスは、水酸化ナトリウム水溶液でトラップした。得られた高純度ポリリン酸の分析結果を表1に示す。

【0018】

実施例1～4で得られた高純度ポリリン酸に含まれる各元素の分析値を表1に示すが、比較のため、乾式ポリリン酸である市販品A、湿式ポリリン酸である市販品Bの分析値も併記する。

【0019】

【表 1】

分析項目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	市販品 A	市販品 B
濃度 $P_2O_5\%$	84.9	84.2	84.0	84.2	85.0	84.3
鉄(Fe) ppm	1.6	1.0	0.2	1.2	1.6	37
クロム(Cr) ppm	0.8	0.1	0.1	0.7	0.8	6.3
ニッケル(Ni) ppm	0.6	0.3	0.1	0.4	0.6	4.4
モリブデン(Mo) ppm	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	12
ナトリウム(Na) ppm	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	250
シリカ(SiO_2) ppm	<5	<5	<5	<5	<5	120
ヒ素(As) ppm	0.5	0.08	0.03	0.03	58	0.02

【 0 0 2 0 】

【発明の効果】

表 1 より明らかなように、乾式法によるポリリン酸市販品の場合は、重金属含有量は低いがヒ素含有量が高く、また湿式法によるポリリン酸市販品の場合は、ヒ素含有量は低いものの重金属、ナトリウム、シリカ含有量は高い。一方、本発明高純度ポリリン酸は、ヒ素含有量、重金属、ナトリウム、シリカ等の含有量いずれにおいても低いものが得られていることが判る。

従って、本発明の高純度ポリリン酸は、人体に有害なヒ素、重金属の含有量が低いために、安全性が高く、環境に与える負荷も軽減でき、食品、半導体、医薬など広範な分野に使用でき、産業界に寄与すること大である。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】人体に有害なヒ素、その他重金属、ナトリウム、シリカ等の含有量の少ないポリリン酸を提供すること。

【解決手段】①鉄(Fe)含有量20ppm以下、ナトリウム(Na)含有量100ppm以下、シリカ(SiO_2)含有量50ppm以下、ヒ素(As)含有量1ppm以下であることを特徴とする高純度ポリリン酸、②鉄(Fe)含有量20ppm以下、クロム(Cr)含有量5ppm以下、ニッケル(Ni)含有量5ppm以下、モリブデン(Mo)含有量5ppm以下、ナトリウム(Na)含有量100ppm以下、シリカ(SiO_2)含有量50ppm以下、ヒ素(As)含有量1ppm以下である前記①記載の高純度ポリリン酸、③ P_2O_5 濃度が80～90%である前記①記載の高純度ポリリン酸、④ポリリン酸にハロゲン化水素を接触させて得られる前記①記載の高純度ポリリン酸

【選択図】なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003160]

1. 変更年月日 1990年 8月10日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
氏 名 東洋紡績株式会社



4
2
1

3
2
1

10/10/10

10/10/10